

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-211427

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 J 20/04  
B 0 1 D 53/56  
53/81

識別記号

ZAB

F I

B 0 1 J 20/04  
B 0 1 D 53/34

Z A B C  
1 2 9 A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-16334

(22)出願日

平成9年(1997)1月30日

(71)出願人 000005119

日立造船株式会社  
大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89  
号

(72)発明者 渡辺 高延

大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立  
造船株式会社内

(72)発明者 小林 秀次

大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立  
造船株式会社内

(74)代理人 弁理士 岸本 瑛之助 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二酸化窒素吸収剤、およびこれを用いた二酸化窒素の除去方法

(57)【要約】

【課題】道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガスに含まれるNO<sub>x</sub>を、より簡便な設備で、より低コストで処理して、NO<sub>2</sub>の環境基準0.06 ppm以下まで低減する手段を提供する。

【解決手段】本発明による二酸化窒素吸着剤は、Mn-Ti表面改質チタニア担体にアルカリ金属を担持してなる吸着剤である。この吸着剤は、共存するNOの影響を受けることなくNO<sub>2</sub>のみを吸着することができる。吸着剤の好ましい形態はハニカム状である。本発明による二酸化窒素の除去方法は、低濃度窒素酸化物を含む排ガスを上記二酸化窒素吸着剤で処理して、同排ガス中の二酸化窒素を吸着除去する方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mn-Ti表面改質チタニア担体にアルカリ金属を担持してなる二酸化窒素吸着剤。

【請求項2】 低濃度窒素酸化物を含む排ガスを、請求項1記載の二酸化窒素吸着剤で処理して、同排ガス中の二酸化窒素を吸着除去する、二酸化窒素の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低濃度の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、すなわち一酸化窒素(NO)および二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )を含む被処理ガスから環境基準値が規定されている有害物質である $\text{NO}_2$ を除去する方法、およびこの方法に用いる二酸化窒素吸着剤に関する。本発明は、具体的には、道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガス中に含まれる、低濃度の $\text{NO}_x$ 中の $\text{NO}_2$ のみを効率よく除去するのに好適に適用される。

## 【0002】

【従来の技術】ボイラ等の固定発生源からの $\text{NO}_x$ 除去方法として、アンモニアを還元剤として $\text{NO}_x$ を窒素と水に分解する選択的接触還元法(SCR法)が確立されている。

【0003】しかしながら、この方法を道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガス中の $\text{NO}_x$ 除去に適用しても、ガスの量が常温で膨大であって $\text{NO}_x$ 濃度が低いため、上記SCR法は高い除去率を得られない上に多大なエネルギーを要し、実用的な方法ではない。

【0004】従来、低濃度窒素酸化物、特に $\text{NO}_2$ の除去方法としては、以下のような方法が提案されている。

【0005】① 处理すべき排ガスにオゾン( $\text{O}_3$ )等の酸化剤を注入してNOを $\text{NO}_2$ に酸化した後、特定の複合酸化物吸着剤により $\text{NO}_2$ を吸着除去する方法(特開平3-275126号)。

【0006】② 特殊な多孔性炭素質系吸着剤を用いて、排ガス中の $\text{NO}_2$ を吸着除去する方法(特開平5-76753号)や、常温でNOの酸化活性を有するマンガン酸化物と炭素質吸着剤とを併用して排ガス中のNO<sub>2</sub>を吸着除去する方法(特開平6-99028号)。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記①の $\text{O}_3$ 注入方式では、被処理ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度の変動に対して正確なオゾン注入量のコントロールが困難であるという問題点がある。

【0008】被処理ガス中の濃度変動するNOに対して常に等量の $\text{O}_3$ を注入することは困難であるため、通常は過剰の $\text{O}_3$ が注入される。 $\text{O}_3$ が過剰に注入された場合には、NOの全てが $\text{NO}_2$ に変換されるため、大気汚染の規制対象物質である $\text{NO}_2$ を環境基準値(0.06 ppm)以下に抑えるには、高い $\text{NO}_2$ 除去率を維持しなければならない。

【0009】また、過剰注入した $\text{O}_3$ のうち、未反応分

はリーク $\text{O}_3$ として排出されるため、未反応のリーク $\text{O}_3$ による処理済み排ガスの二次汚染を防止するための対策を講じることも必要となる。

【0010】他方、上記②の多孔性炭素質系吸着剤すなわち活性炭系吸着剤を使用する方式には、以下の問題がある。

【0011】大量のガスを処理するために大量の吸着剤が用いられ、吸着剤中に空気(酸素)が供給され、酸化発熱した熱の放熱が十分でない場合には、吸着剤が自然発火を起こす危険性がある。

【0012】 $\text{NO}_2$ を吸着した活性炭系吸着剤を再生する工程で、これを空気中で加熱再生すると活性炭(C)は空気中の酸素( $\text{O}_2$ )と反応して $\text{CO}_2$ となって吸着剤は減量する。また、吸着剤を空気中で200°C以上の温度で加熱すると活性炭の燃焼が起り、吸着剤が焼損する可能性がある。そのため、200°C以下の温度では再生が不十分になる。

【0013】活性炭系吸着剤の再生を完全に行うには、これを不活性ガス中あるいは還元性雰囲気で加熱再生しなければならないため、通常は活性炭系吸着剤は再生せず使い捨てにすることが多い。

【0014】したがって、特に大量のガスを処理するプロセスでは、活性炭系吸着剤の使用は実用的でない。

【0015】大気中のNOは下記式(1)のごとく空気中の $\text{O}_2$ により酸化されて $\text{NO}_2$ になる。

## 【0016】



【0017】この反応の反応速度は下記式(2)で表される。

## 【0018】

## 【式2】

$$\begin{aligned} d[\text{NO}_2] / dt &= -d[\text{NO}] / dt \\ &= k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \end{aligned} \quad \dots(2)$$

([NO]はNO濃度、[O<sub>2</sub>]はO<sub>2</sub>濃度、[N O<sub>2</sub>]はNO<sub>2</sub>濃度、kは反応速度定数、tは時間をそれぞれ意味する)

【0019】空気中の酸素濃度は一定であるため、式(2)から、空気中のNO<sub>2</sub>の生成速度はNO濃度の2乗に比例することになり、NO濃度が高くなるほどNO<sub>2</sub>が生成し易くなることが判る。

【0020】煙道排ガス等の固定発生源から排出されるNO<sub>x</sub>は、大部分NOであり、しかも高濃度(数百ppm)であるため、これを大気に放出し希釈しても道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガスに比べNO濃度が高い。そのため、上記反応式(1)のごとくNOがNO<sub>2</sub>に変換する割合が高いので、NOを除去しなければならない。すなわち、NO<sub>2</sub>のみの除去では問題解決にはならない。

【0021】これに対して、道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガスに含まれるNO<sub>x</sub>は低濃度(1~5

ppm)であり、NOx中に10%程度含まれ、規制対象となるNO<sub>2</sub>は0.1~0.5ppmである。いま、NO<sub>2</sub>のみを除去してNOを除去しない場合を想定すると、除去されずに放出された数ppmのNOは大気で希釈されるため、NO濃度は固定発生源の場合と比べ百分の1程度と極めて低濃度であり、NOからNO<sub>2</sub>に酸化変換する量もわずかであると考えられる。

【0022】したがって、道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガスに含まれるNOx除去に関しては、規制対象となるNO<sub>2</sub>のみを除去することも、NOx除去設備の設備費、運転費の削減および設置スペースの削減を図る上で重要な選択肢の1つである。

【0023】本発明は、上記の観点から、道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガスに含まれるNOxをより簡便な設備で、より低成本で処理して、NO<sub>2</sub>の環境基準0.06ppm以下まで低減する手段を提供することを目的とする。

#### 【0024】

【課題を解決するための手段】本発明による二酸化窒素吸着剤は、Mn-Ti表面改質チタニア担体にアルカリ金属を担持してなる吸着剤である。この吸着剤は、共存するNOの影響を受けることなくNO<sub>2</sub>のみを吸着することができる。吸着剤の好ましい形態はハニカム状である。

【0025】本発明による二酸化窒素の除去方法は、低濃度窒素酸化物を含む排ガスを上記二酸化窒素吸着剤で処理して、同排ガス中の二酸化窒素を吸着除去する方法である。

#### 【0026】

##### 【発明の実施の形態】

【実施例1】アナターゼ型のチタニアゾル(固形分:30重量%)を0.5mm厚さのセラミックペーパー(日本無機(株)製、シリカ:アルミナ=50:50)に含浸保持させた。次いで、同ペーパーを波付けした後、乾燥し、非晶質チタニアを25.2g/m<sup>2</sup>保持した波板とした。該チタニア含浸セラミックペーパー波板を複数枚積層してハニカム構造体を得た。

【0027】このハニカム構造体を2mol/lの硝酸マンガン水溶液に30分間浸漬し、乾燥後、空気流通中で450°Cで3時間焼成して、表面改質ハニカム状チタニア担体を得た。

【0028】このハニカム担体を3mol/lの水酸化カリウム水溶液に30分間浸漬し、乾燥後、空気流通中で120°Cで3時間乾燥して、20mm×50mmの角柱状のカリウム担持表面改質チタニア吸着剤(A)を得た。

【0029】この吸着剤(A)には、チタン(Ti)、マンガン(Mn)およびカリウム(K)が、それぞれ38.6%、8.6%、10.2%含有されていた。

#### 【0030】①吸着時間

吸着剤(A)1本をステンレス製の反応管に充填し、30ppmのNOx(NOは27ppm、NO<sub>2</sub>は3ppm)を含んだ空気を160NL/h(空間速度:SV=8,000h<sup>-1</sup>に相当)で反応管に流通させ、吸着剤(A)のNO<sub>2</sub>およびNOの吸着除去性能を測定した。測定結果を図1に示す。

【0031】図1に見られる通り、NO除去率は吸着開始後約20時間で30%以下に低下するのに対して、80%以上のNO<sub>2</sub>除去率を約180時間以上維持できることが判る。

【0032】のことより、吸着剤(A)はNOをほとんど吸着せず、主にNO<sub>2</sub>を選択的に吸着除去するNO<sub>2</sub>吸着剤として機能することが判る。

【0033】吸着剤(A)においては、ガス中のNO<sub>2</sub>がアルカリ金属であるカリウム(K)と反応し、亜硝酸カリウムあるいは硝酸カリウムとして吸着剤(A)中に固定化されているものと考えられる。

#### 【0034】②SV(処理ガス量)の影響

吸着剤(A)1本をステンレス製の反応管に充填し、94ppmのNOx(NOは80ppm、NO<sub>2</sub>は14ppm)を含んだ空気を反応管に流通させ、通ガス量を変動させて、NO<sub>2</sub>除去率と処理ガス量の関係を調べた。その結果を図2に示す。

【0035】図2に見られる通り、空間速度(SV)、すなわち、吸着剤単位体積当たりの処理ガス量とNO<sub>2</sub>除去率との間には直線関係が認められ、吸着反応がほぼ一次反応で整理できることが判る。

#### 【0036】③NO<sub>2</sub>濃度の影響

吸着剤(A)1本をステンレス製の反応管に充填し、通ガス量を一定値(100NL/h)に維持して、NO<sub>2</sub>濃度を変化させ、NO<sub>2</sub>除去率とNO<sub>2</sub>濃度の関係を調べた。その結果を図3に示す。なお、吸着剤(A)に流通させるガスは、NO<sub>2</sub>だけでなくNOも含むガスであり、NO<sub>2</sub>/NO比は約0.15に調整した。また、空間速度(SV)は5,000h<sup>-1</sup>とした。

【0037】図3に見られる通り、NO<sub>2</sub>除去率はNO<sub>2</sub>濃度に関係なくほぼ一定であることが判る。

#### 【0038】④実規模装置での予想性能

吸着剤(A)を用いた場合の実規模装置での性能を、以下の想定に基づいて予想した。

【0039】実規模装置における、処理すべき排ガス中のNOx濃度は約1~3ppmであり、NO<sub>2</sub>としては0.1~0.3ppmとなるものと想定される。また、吸着剤単位体積当たりの処理ガス量としては、設備容量を小さくすることに着目して、空間速度(SV)を6,000h<sup>-1</sup>と想定した。

【0040】上記の条件に基づき、NO<sub>2</sub>濃度を0.3ppmとして予想したNO<sub>2</sub>の吸着除去性能を図4に示す。

【0041】図4に見られる通り、NO<sub>2</sub>除去率は約

2,500時間にわたって80%以上に維持できることが判る。実規模装置が1日14時間運転で1年(365日)運転されるものとすると、年間の運転時間は5,110時間となる。図4の吸着時間2,500時間は実規模装置の約半年の運転に相当し、NO<sub>x</sub>濃度が0.3ppmの場合、約半年間吸着剤(A)を交換することなく吸着操作を続けることができるようになる。当然、NO<sub>x</sub>濃度が0.3ppm以下の場合には、濃度が低下するに伴って吸着剤の耐用時間が長くなり、濃度が0.15ppmの場合にはほぼ1年間吸着剤を交換せずに運転を続けることができるようになる。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明によるNO<sub>x</sub>除去方法では、道路トンネルや地下閉鎖空間等からの換気ガス中に含まれる、低濃度NO<sub>x</sub>中のNO<sub>2</sub>のみを吸着除去することにより、約半年以上の長期間にわたり吸着剤を交換することなくNO<sub>2</sub>を80%以上除去することができる。

【0043】図5はNO<sub>2</sub>だけを除去する本発明によるNO<sub>2</sub>吸着除去プロセスの概略フローを示し、図6はNO<sub>x</sub>を除去する従来のNO<sub>x</sub>吸着除去プロセスの概略フローを示す。

【0044】図6に示す従来プロセスでは、電気集塵機(1)、NO<sub>x</sub>吸着剤を充填した複数基のNO<sub>x</sub>吸着器(2)および吸着剤を再生するための再生系機器(3)が設けられ、再生系機器(3)は循環プロワ(4)、ヒーター(5)、SCR脱硝反応器(6)等より構成される。複数基のNO<sub>x</sub>吸着器(12)および再生系機器(3)は並列に配置されている。

【0045】このような構成の従来プロセスでは、低濃度のNO<sub>x</sub>を含有した換気ガスを電気集塵機(1)を通して除塵した後、複数基のNO<sub>x</sub>吸着器のうちの2基に通して、NO<sub>x</sub>を吸着除去する。複数基のNO<sub>x</sub>吸着器のうちの1基は常に再生モードであり、残りは吸着モードである。吸着モードの2基のNO<sub>x</sub>吸着器のうち1基は順次再生モードに切り替えられ、吸着の終わったNO<sub>x</sub>吸着器には熱風を通して吸着剤よりNO<sub>x</sub>を脱着させて吸着剤を再生する。同時に、脱着した高濃度NO<sub>x</sub>は再生系にあるSCR脱硝反応器(3)でNH<sub>3</sub>と反応して窒素と水に分解無害化する。また、NO<sub>x</sub>を吸着除去する従来のプロセスでは、80%以上のNO<sub>x</sub>除去率を維持

するための吸着時間は数日であるため、NO<sub>x</sub>除去装置は吸着剤を同装置内で再生するものでなければ、実用的な装置となり得ず、再生系機器が必要である。

【0046】これに対して、NO<sub>2</sub>のみを吸着除去する本発明によるプロセスでは、半年以上吸着剤を再生することなく吸着除去操作を続けることができる。このように吸着剤を交換せずに半年以上運転を続行できるため、必ずしもNO<sub>x</sub>除去装置内で吸着剤を再生する必要はない。本発明によるNO<sub>2</sub>吸着除去プロセスでは、使用済みの吸着剤を再生工場へ送って再生して、再生済みの吸着剤を再使用することが可能である。

【0047】NO<sub>2</sub>のみを吸着除去する本発明によるNO<sub>2</sub>吸着除去プロセスでは、図5に示すように、電気集塵機(1)と1基のNO<sub>2</sub>吸着器(2)だけが必要であり、再生系機器は必要でないため、図6に示す従来プロセスと比べて極めて単純なプロセスとなる。

【0048】従って、本発明によるNO<sub>2</sub>除去プロセスでは、従来のNO<sub>x</sub>除去プロセスと比べ、設備容積を大幅に縮小することができるとともに、設備建設費(イニシャルコスト)の大幅な削減が達成でき、さらに、吸着剤の再生が不要であるため、再生のためのエネルギーが不要であり、運転費(ランニングコスト)の大幅な削減が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】吸着時間とNO<sub>2</sub>およびNOの除去率の関係を示すグラフである。

【図2】空間速度とNO<sub>2</sub>除去率の関係を示すグラフである。

【図3】NO<sub>2</sub>濃度とNO<sub>2</sub>除去率の関係を示すグラフである。

【図4】吸着時間とNO<sub>2</sub>除去率の関係を示すグラフである。

【図5】本発明によるNO<sub>2</sub>吸着除去プロセスの概略を示すフローシートである。

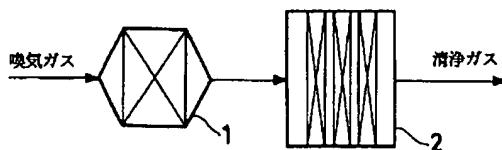
【図6】従来のNO<sub>x</sub>吸着除去プロセスの概略を示すフローシートである。

#### 【符号の説明】

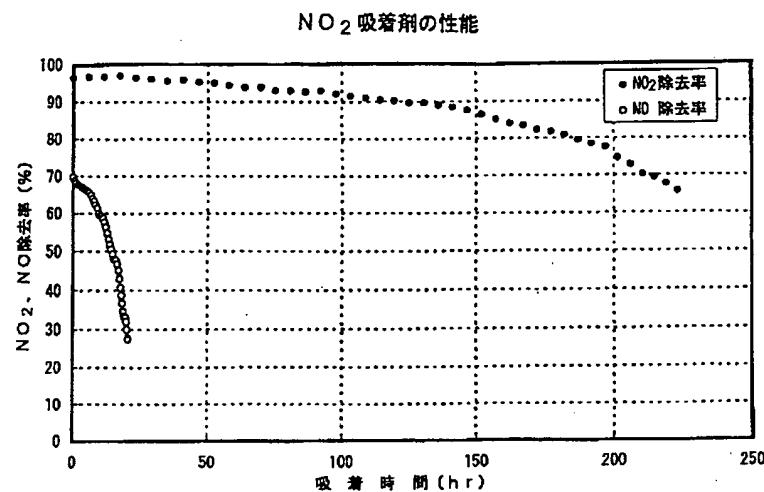
1：電気集塵機

2：NO<sub>2</sub>吸着器

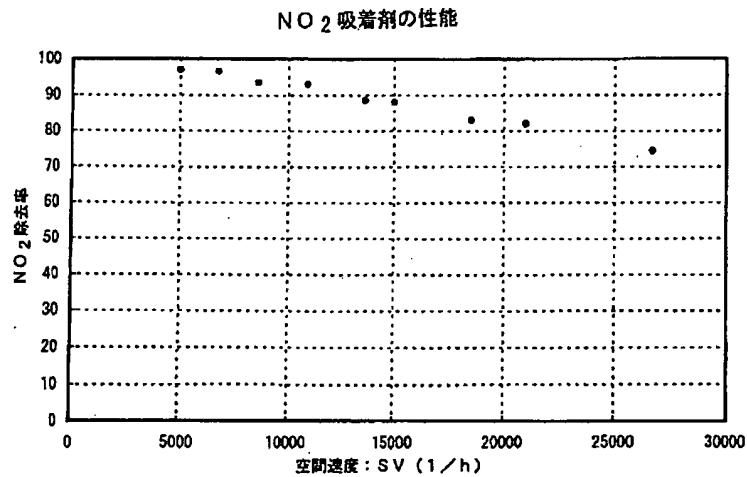
【図5】



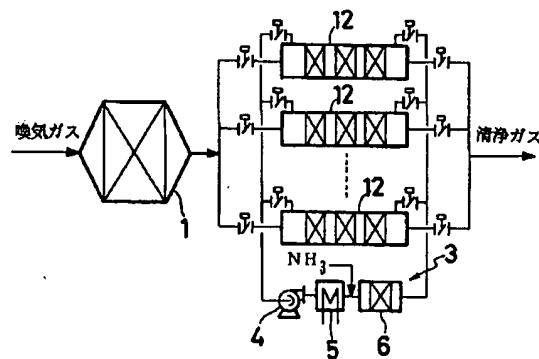
【図1】



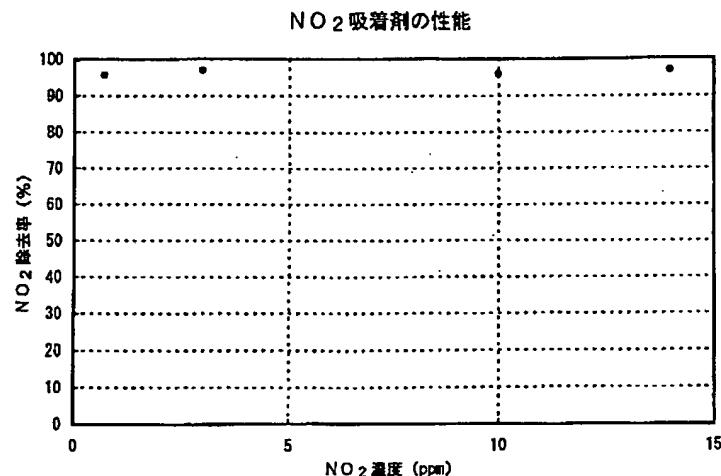
【図2】



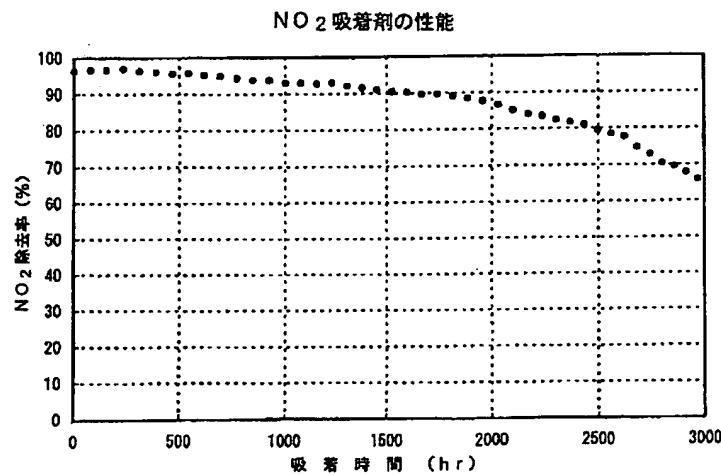
【図6】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(72)発明者 菊池 清悦  
大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立  
造船株式会社内  
(72)発明者 上利 快三  
大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立  
造船株式会社内

(72)発明者 福寿 厚  
大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立  
造船株式会社内  
(72)発明者 白谷 彰浩  
大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立  
造船株式会社内  
(72)発明者 岩本 啓夫  
大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立  
造船株式会社内